



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

DE 197 34 906 A 1

②1 Aktenzeichen: 197 34 906.4
②2 Anmeldetag: 12. 8. 97
④3 Offenlegungstag: 18. 2. 99

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 07 C 69/22
C 07 C 69/24
C 07 C 69/28
C 07 C 69/30
C 07 C 69/52
C 07 C 69/66
C 07 C 67/26
B 01 F 17/42
C 11 D 1/72
A 61 K 7/48
C 09 K 7/02
A 01 N 25/30

DE 197 34 906 A 1

// B01J 27/236

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

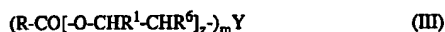
⑦4 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑦2 Erfinder:
Kahmen, Martin aus dem, Dr., 67071 Ludwigshafen,
DE; Grosch, Georg Heinrich, Dr., 67098 Bad
Dürkheim, DE; Oftring, Alfred, Dr., 67098 Bad
Dürkheim, DE; Lautenbach, Dieter, Dr., 67105
Schifferstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur Alkoxylierung von Estern und Amiden

⑤7 In einem Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungs-
produkten der allgemeinen Formel III



werden Fettsäureverbindungen der allgemeinen Formel
IV



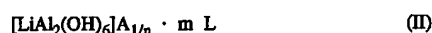
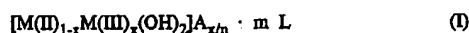
mit Alkylenoxiden der allgemeinen Formel V



wobei
R ein linearer oder verzweigter aliphatischer C₃₋₂₉-Rest
ist, der 1 bis 3 C-C-Doppelbindungen enthalten und von 1
bis 3 nicht benachbarten Sauerstoffatomen unterbrochen
sein kann,
R¹ und R⁶ unabhängig Wasserstoff, Methyl- oder Ethylre-
ste sind,
m den Wert 1, 2 oder 3 hat und
bei m = 1 Y ein Rest OR² oder NR³R⁴ ist, wobei R², R³ und
R⁴ unabhängig lineare oder verzweigte C₁₋₁₈-Alkylreste
sind,
bei m = 2 Y ein Rest O-R⁵-O ist, wobei R⁵ ein C₁₋₁₈-Alkyl-
rest oder C₂₋₁₈-Alkylenrest ist,

bei m = 3 Y ein Rest $O-CH_2-\underset{\substack{| \\ O}}{CH}-CH_2-O$ ist und

z einen mittleren Wert von 1 bis 100 aufweist,
in Gegenwart eines Katalysators aus aus Polykationen
aufgebauten Mischhydroxiden der allgemeinen Formel I
oder II



umgesetzt.

DE 197 34 906 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Alkoxylierung von Estern und Amiden, die alkoxylierten Produkte, die Verwendung bestimmter Katalysatoren für die Alkoxylierung und die Verwendung der erhaltenen Produkte.

Zur Alkoxylierung von Verbindungen, die aktive Wasserstoffatome aufweisen, beispielsweise Alkohole oder Säuren, sind eine Vielzahl von Katalysatoren bekannt.

Beispielsweise ist in WO 95/04024 ein Verfahren zur Herstellung entsprechender Alkoxylierungsprodukte in Gegenwart von mit Additiven modifizierten Mischhydroxiden beschrieben. Dabei werden insbesondere von Hydrotalcit durch Modifizierung abgeleitete Katalysatoren eingesetzt.

Bei diesen Verfahren werden die aktiven Wasserstoffatome durch Alkoxylierung modifiziert. Es sind auch Verfahren bekannt, bei denen beispielsweise Ethylenoxid oder Propylenoxid in Esterbindungen eingefügt werden, so daß ethoxylierte oder propoxylierte Ester erhalten werden. In A. Behler et al., Tenside Surf. Det. 33 (1996) Seiten 64 bis 68 ist ein Verfahren zur Umsetzung von Fettsäuremethylestern mit Ethylenoxid oder Propylenoxid beschrieben. Als Katalysatoren werden kationische Schichtverbindungen, insbesondere Hydrotalcit, eingesetzt. Dabei muß der Hydrotalcit durch Calcinieren bei Temperaturen um 500°C aktiviert werden. Dabei gelangt man durch Kohlendioxid- und Wasserabspaltung zu einem amorphen, basischen Mischoxid mit sehr großer innerer Oberfläche. Es wird beschrieben, daß die erhaltenen Fettsäuremethylestereethoxylate eine ausgezeichnete Auflösbarkeit in Wasser zeigen und als Niotenside verwendbar sind. Entsprechende Verfahren sind auch in der DE-A-39 14 131 beschrieben.

In der DE-A-40 10 606 ist ebenfalls die Verwendung von hydrophobierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung beziehungsweise Propoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Fettsäureestern beschrieben. Die Hydrotalcite werden dabei durch Umsetzung mit aliphatischen Dicarbonsäuren oder aliphatischen Monocarbonsäuren hydrophobiert.

Gemäß DE-A-42 42 017 werden die vorstehend aufgeführten Katalysatoren Verbindung mit Natriumborant oder unterphosphoriger Säure bei der Ethoxylierung oder Propoxylierung eingesetzt.

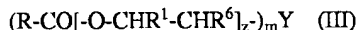
In der DE-A-44 46 064 ist ein Verfahren zur Alkoxylierung von Fettsäurealkylestern beschrieben, bei dem als Katalysator ein calcinierter Hydrotalcit eingesetzt wird, der mit einer Base modifiziert ist.

Für manche Anwendungen sind die nach den bekannten Verfahren erhaltenen Produktgemische zu uneinheitlich aufgebaut. Beispielsweise liefern Verfahren gemäß EP-A-0 335 295 keine einheitlichen Produkte. Bei Alkoxylierungen gemäß DE-A-39 14 131 werden Produkte mit hohem Gehalt an Restfettsäure erhalten. Beispielsweise enthält das Umsetzungsprodukt von Laurinsäuremethylester mit 8 Mol Ethylenoxid Restgehalte von etwa 8% Fettsäuremethylester. Dabei ist der Katalysator aufgrund seiner feinen Verteilung kaum abzutrennen. Es besteht weiterhin Nachfrage nach alkoxylierten Produkten, die sich von Fettsäureestern oder Fettsäureamiden ableiten und folgende Anforderungen erfüllen sollen (am Beispiel der Ethoxylierungsprodukte erläutert):

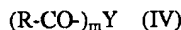
- niedriger Gehalt an Polyethylenglykol
- niedriger Gehalt an Estern oder Diestern von Polyethylenglykol
- niedriger Gehalt an freier Fettsäure
- niedriger Restgehalt an als Edukt eingesetztem Fettsäureester oder Fettsäureamid
- Katalysator einfach abgetrennt
- Einsatzbereich des Produktes als oberflächenaktive Verbindung zum Beispiel im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel oder kosmetischen Produkte.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten von Fettsäureestern oder Fettsäureamiden, bei dem möglichst einheitliche Produkte erhalten werden, die weitgehend frei von Nebenprodukten und nicht umgesetzten Verbindungen sind. Sie sollen die Nachteile der bekannten Produkte vermeiden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten der allgemeinen Formel III



durch Umsetzung von Fettsäureverbindungen der allgemeinen Formel IV



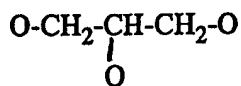
mit Alkylenoxiden der allgemeinen Formel V



wobei

R ein linearer oder verzweigter aliphatischer C₃₋₂₉-Rest ist, der 1 bis 3 C-C-Doppelbindungen enthalten und von 1 bis 3 nicht benachbarten Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann, R¹ und R⁶ unabhängig Wasserstoff, Methyl- oder Ethylreste sind,

m den Wert 1, 2 oder 3 hat,
 bei m = 1 Y ein Rest OR^2 oder NR^3R^4 ist, wobei R^2 , R^3 und R^4 unabhängig lineare oder verzweigte C_{1-18} -Alkylreste sind,
 bei m = 2 Y ein Rest $O-R^5-O$ ist, wobei R^5 ein C_{1-18} -Alkylrest oder C_{2-18} -Alkylenrest ist,
 bei m = 3 Y ein Rest



ist und

z einen mittleren Wert von 1 bis 100 aufweist,

in Gegenwart eines Katalysators aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden der allgemeinen Formel I oder II



in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,

M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,

A mindestens ein anorganisches Anion und

L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,

n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und

m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,

welche mit

- a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen,
- b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,
- c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,
- d) Carbonsäureanhydriden,
- e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder deren Salzen,
- f) C_8 - bis C_{18} -Alkylsulfaten,
- g) langkettigen Paraffinen,
- h) Polyetherolen oder Polyetherpolyolen,
- j) Alkoholen oder Phenolen oder
- k) aliphatischen C_4 - bis C_{44} -Dicarbonsäuren oder aliphatischen C_7 - bis C_{34} -Monocarbonsäuren

als Additive modifiziert sind, wobei die mit den Additiven (a) bis (j) modifizierten Mischhydroxide I beziehungsweise II durch verfestigende Formgebungsprozesse, gegebenenfalls in Gegenwart von Bindemitteln geformt sein können und die mit den Additiven (k) modifizierten Mischhydroxide I beziehungsweise II durch verfestigende Formgebungsprozesse, gegebenenfalls in Gegenwart von Bindemitteln geformt sind, wobei bei nicht geformten Mischhydroxiden die Additive (j) nicht zwischen den Schichten der Mischhydroxide I beziehungsweise II eingebaut sind.

Vorzugsweise ist mindestens einer der Reste R^1 und R^6 Wasserstoff, besonders bevorzugt mindestens der Rest R^1 .

Die eingesetzten Katalysatoren sind dabei bekannt und beispielsweise in der eingangs erwähnten WO 95/04024 und in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 196 32 440.8 mit dem Titel "Verfahren zur Herstellung von aus Polykationen aufgebauten, geformten Mischhydroxiden", die nicht vorveröffentlicht ist, beschrieben.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß beim Einsatz dieser Katalysatoren Produkte erhalten werden, die die vorstehend aufgeführten Vorteile zeigen.

Als zweiwertige Metallionen M(II) kommen insbesondere Zink, Calcium, Strontium, Barium, Eisen, Kobalt, Nickel, Cadmium, Mangan, Kupfer sowie vor allem Magnesium in Betracht.

Als dreiwertige Metallionen M(III) kommen insbesondere Eisen, Chrom, Mangan, Wismut, Cer sowie vor allem Aluminium in Betracht.

Als anorganische Anionen A eignen sich insbesondere Hydrogencarbonat, Sulfat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydroxid sowie vor allem Carbonat.

Die Wertigkeit oder die mittlere Wertigkeit n des oder der anorganischen Anionen A liegt normalerweise im Bereich von 1 bis 3.

L bedeutet ein organisches Lösungsmittel, insbesondere einen Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, oder vor allem Wasser.

Es ist eine große Anzahl aus Polykationen aufgebauter Mischhydroxide zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen bekannt. Daneben sind auch derartige Mischhydroxide zwischen ein- und dreiwertigen Metallen bekannt ("Lithiumaluminate", siehe allgemeine Formel II). Die Mehrzahl dieser Verbindungen besitzt eine Schichtstruktur (typischer Vertreter: Hydrotalcit), jedoch sind auch Mischhydroxide mit davon abweichender Struktur bekannt. In der Literatur finden sich für Mischhydroxide mit Schichtstruktur eine Anzahl von synonymen Bezeichnungen, wie "Anionische Tone", "Anionic clays", "Hydrotalcit-ähnliche Verbindungen", "Layered double hydroxides (= LDHs)", "Feitknecht-Verbindungen" oder "Doppelschichtstrukturen".

Es sind auch einfache Hydroxid-Salze bekannt, welche aus Polykationen und dazwischen befindlichen Anionen auf-

gebaut sind. Während die beschriebenen Mischhydroxide aus Heteropolykationen gebaut sind, beinhaltet diese Struktur Isopolykationen. Ein Beispiel dafür ist der Hydrozinkit (basisches Zinkcarbonat), dessen Struktur von Ghose bestimmt wurde (S. Ghose, "The crystal structure of hydrozincite, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ " Acta Cryst. 17 (1964) 1051 bis 1057). Verbindungen dieser Klasse können ebenfalls als Ausgangsmaterial für Alkoxylierungskatalysatoren dienen.

- 5 Beim Erwärmen der Mischhydroxide wird bis zu Temperaturen von circa 200°C zunächst das zwischen den Polykationen befindliche Lösungsmittel, meist Kristallwasser, abgegeben. Bei höheren Temperaturen, etwa beim Calcinieren auf 500°C, werden unter Zerstörung der Struktur die Polykationen abgebaut und gegebenenfalls auch das Anion zersetzt (vergleiche die eingangs zitierte DE-A-39 14 131). Die Calcinierung ist, sofern sie nicht bei allzu hohen Temperaturen durchgeführt wurde, reversibel (sogenannter "Memory-Effekt").

- 10 Mischhydroxide können relativ einfach im Labor hergestellt werden. Außerdem kommen eine Reihe dieser Verbindungen in der Natur als Mineralien vor; Beispiele hierfür sind:

- Hydrotalcit $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Takovit $[\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_6\text{CO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 15 - Hydrocalumit $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Magaldrat $[\text{Mg}_{10}\text{Al}_5(\text{OH})_{31}]\text{SO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
- Pyroaurit $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
- Ettringit $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.

- 20 Die Synthese eines Mischhydroxids im Labor geschieht in der Regel durch Fällung, wobei eine Lösung, welche die Kationen in einer gelösten Form enthält, mit einer zweiten alkalischen Lösung, welche das oder die Anionen in einer gelösten Form enthält, zusammengebracht wird. Die genaue Ausführung dieser Fällung (pH-Wert, Temperatur, Alterung des Niederschlags) kann einen Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der gefällten Verbindung und/oder deren Kristallmorphologie haben.

- 25 Für das erfindungsgemäße Alkoxylierungsverfahren werden solche Mischhydroxide der allgemeinen Formel I bevorzugt, in der M(II) Magnesium, M(III) Aluminium und A Carbonat bedeutet. Insbesondere eignet sich natürlich vorkommender oder synthetisch hergestellter Hydrotalcit.

Zur erfindungsgemäßen Modifizierung ("Hydrophobierung") der beschriebenen Mischhydroxide eignen sich folgende Substanzklassen:

- 30 a) aromatische oder heteroaromatische Mono- oder Polycarbonsäuren, insbesondere Mono- oder Dicarbonsäuren, oder deren Salze, vor allem Benzolmono- oder -dicarbonsäuren, bei denen der Benzolkern noch zusätzlich durch ein bis drei C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann, zum Beispiel Benzoesäure, p-, m- oder p-Methylbenzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, p-iso-Propylbenzoesäure, p-Ethylbenzoesäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyridinmono- und -dicarbonsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;
- 35 b) aliphatische Mono- oder Polycarbonsäuren, insbesondere Mono- oder Dicarbonsäuren, oder deren Salze mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette, zum Beispiel Phenyl- C_2 - bis - C_4 -alkansäuren wie Phenyllessigsäure, 3-Phenylpropionsäure oder 4-Phenylbuttersäure, Cyclopentancarbonsäure, Cyclohexyl- C_2 - bis - C_4 -alkansäuren wie Cyclohexyllessigsäure, 3-(Cyclohexyl)propionsäure oder 4-(Cyclohexyl)buttersäure, Zimtsäure, o- oder p-Chlorzimsäure, Pyridyllessigsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;
- 40 c) Halbester von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und deren Salze, vorzugsweise Phthalsäure-, Hexahydrophthalsäure-, Maleinsäure- oder Terephthalsäure- C_1 - bis C_{18} -alkylhalbester, zum Beispiel Phthalsäure- oder Terephthalsäure-monomethylester, -monoethylester oder -monobutylester;
- 45 d) aliphatische und vor allem alicyclische und aromatische Carbonsäureanhydride, zum Beispiel Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Hexahydrophthalsäureanhydrid;
- e) aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren und deren Salze, zum Beispiel Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Naphtholsulfonsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren.
- 50 f) C_8 - bis C_{18} -Alkylsulfate, insbesondere Alkalimetall- C_8 - bis C_{18} -Alkylsulfate, zum Beispiel Natrium- oder Kalium-Decylsulfat oder -Dodecylsulfat;
- g) langkettige Paraffine, insbesondere C_8 - bis C_{50} -n-Alkane, vor allem C_{10} - bis C_{30} -n-Alkane wie n-Decan oder n-Dodecan;
- 55 h) Polyetherole oder Polyetherpolyole, das heißt Ethersauerstoffbrücken aufweisende einwertige (Polyetherole, Polyalkylenglykolmonoether oder -ester) oder mehrwertige Alkohole (Polyetherpolyole), insbesondere alkoxylierte C_1 - bis C_{30} -Alkohole, alkoxylierte C_1 bis C_{30} -Carbonsäuren aliphatischer oder aromatischer Struktur oder alkoxylierte C_6 - bis C_{30} -Phenole, wobei pro Mol Hydroxylgruppe 1 bis 50, vor allem 2 bis 30 mol eines C_2 - bis C_4 -Alkyl-oxids oder eine Mischung hieraus, welche im alkoxylierten Produkt zu einer statistischen Mischung oder vorzugsweise zu einer blockweisen Gruppierung der verschiedenen Alkyl-oxiden-Einheiten führt, eingesetzt werden;
- 60 die Additive (h) sind teilweise strukturgleich mit den bei der erfindungsgemäßen Alkoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen unter Verwendung der entsprechend additvierten Mischhydroxide I oder II erhaltenen Produkten;
- i) Alkohole oder Phenole, welche nicht zwischen den Schichten des Mischhydroxids I oder II eingebaut sind (sofern dieses Mischhydroxid Schichtstruktur aufweist), insbesondere aliphatische oder cycloaliphatische C_1 - bis C_{30} -Alkohole oder C_6 - bis C_{30} -Phenole, vor allem n-Alkanole (Fettalkohole) mit 9 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol oder n-Octadecanol.
- 65 Es können auch Gemische der genannten Additive aus einer der Klassen (a) bis (j) oder aus verschiedenen Klassen

eingesetzt werden.

Werden die Mischhydroxide durch verfestigende Formgebungsprozesse, gegebenenfalls in Gegenwart von Bindemitteln, geformt, so können auch folgende Additive eingesetzt werden:

j) Alkohole oder Phenole, zwischen den Schichten des Mischhydroxids I oder II eingebaut sind (sofern dieses Mischhydroxid Schichtstruktur aufweist), insbesondere aliphatische oder cycloaliphatische C_1 - bis C_{30} -Alkohole oder C_6 - bis C_{30} -Phenole, vor allem n-Alkanole (Fettalkohole) mit 9 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol oder n-Octadecanol;

k) aliphatische C_4 - bis C^{III} -Dicarbonsäuren oder aliphatische C_7 - bis C_{34} -Monocarbonsäuren wie sie beispielsweise in der DE-A 40 10 606 und der DE-A 40 34 305 beschrieben sind.

Es können auch Gemische der genannten Additive aus einer der Klassen (a) bis (k) oder aus verschiedenen dieser Klassen in den geformten Katalysatoren eingesetzt werden.

Die Halbester (c) können vorteilhaft durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäureanhydride, beispielsweise der Anhydride (d), mit Alkoholen wie C_1 - bis C_{18} -Alkanolen erhalten werden. Als Alkohol-Komponente können auch Gemische eingesetzt werden. Als Anhydrid-Komponente eignet sich beispielsweise Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid.

Dabei ist es auch möglich, die Alkohol-Komponente im Überschuß einzusetzen, so daß sie gleichzeitig als Lösungsmittel bei der Modifizierung der Mischhydroxide dient. Falls bei der Alkoxylierung ein Alkohol als Wasserstoff-aktive Verbindung dient, wird am besten dieser Alkohol für die Umsetzung mit Anhydriden gewählt, so daß ein aufwendiges Filtrieren und Trocknen entfallen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man beim erfindungsgemäßen Alkoxylierungsverfahren ein Mischhydroxid I oder II, welches als Additive Benzolmono- oder -dicarbonsäuren enthält, bei denen der Benzolkern noch zusätzlich durch ein bis drei C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen oder Phenyl- C_2 - bis - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann, Phenyl- C_2 - bis - C_4 -alkansäuren, Cyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl- C_2 - bis - C_4 -alkansäuren, Phthalsäure-, Hexahydrophthalsäure-, Maleinsäure- oder Terephthalsäure- C_1 - bis C_{18} -alkylhalbester, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Alkalimetall-Dodecylsulfate, n-Dodecan, n-Alkanole mit 9 bis 18 C-Atomen oder Salze der genannten Säuren.

Ganz besonders bevorzugt werden als Additiv Benzoesäure und ihre Alkalimetallsalze wegen der hervorragenden Eigenschaften als Alkoxylierungskatalysatoren und der Wirtschaftlichkeit dieser Verbindungen, das heißt ihrer leichten und preiswerten Zugänglichkeit.

Das molare Verhältnis der Additive (a) bis (k) zu den Mischhydroxiden I oder II beträgt üblicherweise 0,01 : 1 bis 10 : 1, vor allem 0,05 : 1 bis 5 : 1, insbesondere 0,2 : 1 bis 2 : 1.

Die Struktur der Mischhydroxide bleibt nach der Modifizierung mit den Additiven (a) bis (k) im wesentlichen erhalten; insbesondere bleiben die Polykationen im wesentlichen unverändert. Die Abstände der Polykationen voneinander können bei der Modifizierung mehr oder weniger stark verändert werden. In einigen Fällen befinden sich die Additive nach der Modifizierung in neutraler oder anionischer Form zwischen den Polykationen der Mischhydroxide, wobei sie die dort befindlichen Anionen ganz oder teilweise verdrängen können. In bestimmten Fällen kann die Modifizierung der Mischhydroxide auch als eine Art Austausch der ursprünglich vorhandenen Anionen gegen Additiv-Anionen beziehungsweise aus dem Additiv gebildete Anionen angesehen werden. Die Einlagerung der Additive zwischen die Polykationen der Mischhydroxide zeigt sich in der Regel durch eine Aufweitung des Abstands zwischen den Polykationen und kann durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden.

Eine derartige Modifizierung kann zum Zwecke der Hydrophobierung, der Veränderung der Dispergierbarkeit, der Veränderung der katalytischen Eigenschaften und/oder der Veränderung der rheologischen Eigenschaften der Mischhydroxide erfolgen. In anderen Fällen bewirkt die Modifizierung lediglich eine Beschichtung der Mischhydroxide auf deren Oberfläche, wobei der Abstand der Polykationen unverändert bleibt. Eine derartige oberflächliche Beschichtung wird auch als "coating" bezeichnet und kann zum Beispiel zur Hydrophobierung der Mischhydroxide dienen.

Vor der Durchführung der vorzugsweise durchgeführten verfestigenden Formgebungsprozesse können ein oder mehrere Bindemittel zugegeben werden. Bindemittel dienen zur Stabilitäts-erhaltung der geformten Produkte; sie haben die Eigenschaft, die Primärpartikel zu Sekundärpartikeln zusammenzuführen und gebildete große Agglomerate zu erhalten. Als derartige Bindemittel werden hier üblicherweise solche auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Bindemittel aus der Gruppe Aluminiumhydroxide, Aluminiumoxid-Hydrate, Kieselgele, Kieselsole, Kieselsäuren, Tetraalkoxysilane, Kaoline und Aluminiumsilicate ausgewählt.

Beispiele für Aluminiumhydroxide und Aluminium-Hydrate sind Böhmit, Pseudoböhmit, Gibbsit und Bayerit.

Kieselgele (Silicagele, Kieselsäuregele) sind kolloidale geformte oder ungeformte Kieselsäure von elastischer bis fester Konsistenz mit lockerer bis dichter Porenstruktur und hohem Adsorptionsvermögen. Kieselgel-Oberflächen weisen Aciditätseigenschaften auf. Kieselgel stellt man üblicherweise aus Wasserglas durch Umsetzung mit Mineralsäuren her.

Kieselsole sind wäßrige anionische Lösungen von kolloidalem, amorphem SiO_2 .

Unter den Kieselsäuren lassen sich neben den im Naßverfahren hergestellten Kieselsäuren besonders vorteilhaft die thermisch gewonnenen, das heißt üblicherweise durch Flammenhydrolyse von $SiCl_4$ hergestellten hochdispersen "pyrogenen" SiO_2 -Qualitäten einsetzen (zum Beispiel Aerosil®). Vorzugsweise wird Kieselsäure mit einer Agglomerat-Teilchengröße von 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 15 Mikrometer, und einem SiO_2 -Gehalt von 95 bis 100, vorzugsweise 98 bis 100.-% verwendet.

Beispiele für übliche Tetraalkoxysilane sind Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetra-isopropoxysilan und Tetra-n-butoxysilan.

Kaoline sind im Boden natürlich vorkommende hydratisierte Aluminiumsilicate (Tone), die wegen ihrer früheren Hauptverwendung auch Porzellanerden "China-Clays" genannt werden. Hauptbestandteile sind der trikline Kaolinit und die monoklinen Dickit und Nakrit zusammen mit Montmorillonit und gelförmigen Tonerdesilicaten (Allophanen).

Aluminiumsilicate sind Verbindungen mit unterschiedlichen Anteilen Al_2O_3 und Si in der Natur als Andalusit, Disthen, Mullit, Sillimanit und so weiter vorkommen. Aluminiumsilicat-Mineralen, in denen Al anstelle von Si Gitterplätze im Kristallgitter einnimmt, sind die Alumosilicate (zum Beispiel Ultramarine, Zeolithe, Feldspäte). Frisch gefällte Aluminiumsilicate sind feindispers mit großer Oberfläche und hohem Adsorptionsvermögen, weshalb sie auch für eine Reihe verschiedener anderer technischer Anwendungsgebiete von Interesse sind.

Werden Bindemittel mitverwendet, so werden sie in der Regel in einer solchen Menge im entsprechenden Verfahrensschritt der Herstellung der geformten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxide I beziehungsweise II zugegeben, daß das fertige geformte Produkt einen Gehalt von mehr als 0 bis 50 Gew.-% hiervon aufweist. Bevorzugte Gehalte liegen bei 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere bei 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem bei 0,1 bis 5 Gew.-%.

Die Herstellung der gegebenenfalls bindemittelhaltigen, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxide I beziehungsweise II kann in vorteilhafter Weise auf den drei nachfolgend beschriebenen Wegen erfolgen.

Der erste Weg (i) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen I beziehungsweise II – in direkter Synthese ("in situ") – aus wäßrigen Lösungen von M(II)- und M(III)-Salzen beziehungsweise wäßrigen Lösungen von Lithium- und Aluminiumsalzen alkalisch in Gegenwart der Additive (a) bis (k) fällt und gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Bindemittel auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen durch verfestigende Formgebungsprozesse formt. Die Zugabe der Bindemittel kann zu den wäßrigen Lösungen oder unmittelbar vor der Formung erfolgen. Die Formung kann in Gegenwart einer Anteignungsflüssigkeit vorgenommen werden.

Der zweite Weg (ii) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die nicht modifizierten Mischhydroxide mit den Additiven (a) bis (k) gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Bindemittel auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen bei Temperaturen von 0 bis 200°C umsetzt und dabei gleichzeitig oder anschließend durch verfestigende Formgebungsprozesse formt. Die Formung und/oder die Umsetzung kann in Gegenwart einer Anteignungsflüssigkeit beziehungsweise eines Lösungsmittels vorgenommen werden.

Der dritte Weg (iii) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die nicht modifizierten Mischhydroxide auf Temperaturen > 200°C erwärmt, wobei die Temperatur nur so hoch gewählt werden darf, daß das Mischhydroxid anschließend wieder vollständig in die ursprüngliche Kristallstruktur zurückkehren kann, das so behandelte Mischhydroxid mit den Additiven (a) bis (k) umsetzt und gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Bindemittel auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen durch verfestigende Formgebungsprozesse formt. Vorzugsweise erwärmt man die Mischhydroxide im ersten Schritt auf mehr als 200°C bis 280°C, insbesondere auf 210°C bis 250°C. Die Formung kann in Gegenwart einer Anteignungsflüssigkeit vorgenommen werden.

Selbstverständlich sind alle drei Wege (i), (ii) und (iii) auch anwendbar zur Herstellung entsprechender geformter Mischhydroxide I beziehungsweise II, welche keine Bindemittel enthalten.

Bei Weg (ii) geschieht die Umsetzung in der Regel durch Mischen aller Komponenten in einer geeigneten Apparatur, zum Beispiel einem Rührkessel, Mischer, Knetter, Koller, Muller oder einer Kugelmühle, vorzugsweise bei leicht erhöhter Temperatur, etwa 60°C bis 200°C. Man arbeitet üblicherweise bei Drücken von 0,1 bis 50 bar, vorzugsweise 0,5 bis 20 bar. Falls ein Lösungsmittel anwesend sein soll, haben sich hierbei Wasser, Aceton oder ein Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol bewährt. Die Komponenten werden meist vor oder nach dem Erhitzen kompaktiert. Der Umsetzung kann sich eine Nachbehandlung mit Lösungsmittel und/oder eine Trocknung anschließen.

Bei Weg (iii) geschieht die Umsetzung mit den Additiven (a) bis (k) in der Regel durch Mischen der Komponenten in einer geeigneten Apparatur, zum Beispiel einem Mischer, Knetter, Koller, Muller oder einer Kugelmühle bei stark erhöhter Temperatur, meist bei etwa 25°C bis 400°C. Das Bindemittel kann vor oder nach dem Erhitzen zugegeben werden. Ebenfalls kann vor oder nach dem Erhitzen kompaktiert werden. Der Umsetzung kann sich eine Nachbehandlung mit Lösungsmittel und/oder eine Trocknung anschließen. Durch die Temperaturbehandlung wird zunächst die Struktur des Mischhydroxids zumindest teilweise zerstört. Nach der Behandlung mit dem Additiv wird die ursprüngliche Struktur des Mischhydroxids wieder erhalten, insbesondere, wenn eine Nachbehandlung mit Wasser stattfindet. Die Vortrocknung des Mischhydroxids bei Temperaturen > 200°C kann vor der Umsetzung mit den entsprechenden Additiven und Bindemitteln auch separat in geeigneten Öfen durchgeführt werden.

Für die vorzugsweise durchzuführenden verfestigenden Formgebungsprozesse können im Prinzip alle Methoden zu einer entsprechenden Formung verwendet werden, wie sie bei Katalysatoren allgemein üblich sind. Bevorzugt werden Prozesse, bei denen die Formgebung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise 1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis 5 mm, erfolgt. Werden Bindemittel und/oder sonstige Hilfsmittel benötigt, ist der Extrusion zweckmäßigerweise ein Mischungs- oder Knetprozeß vorgeschaltet. Gegebenenfalls erfolgt nach der Extrusion noch ein Calciniertungsschritt. Die erhaltenen Stränge werden gewünschtenfalls zerkleinert, vorzugsweise zu Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,3 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm. Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Katalysatorformkörper enthalten praktisch, keine feinkörnigen Anteile als solche mit 0,3 mm Mindestpartikeldurchmesser, das heißt keinen "Feinstaub".

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zur Erzeugung der geformten Mischhydroxide I beziehungsweise II durch verfestigende Formgebung zuerst durch Kneten, Kollern, Mullern oder Extrudieren kompaktiert und anschließend durch Versträngen, Tablettieren oder Spritzgießen geformt.

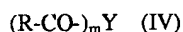
Die versträngten, nicht zerkleinerten Mischhydroxide I beziehungsweise II können beispielsweise in einen Reaktor eingehängt oder dort auf einer Siebplatte vorgelegt werden. Somit ist der Abrieb durch mechanische Kräfte minimal. Die Stränge können nach Gebrauch mit Hilfe eines großen Filters entfernt werden.

Die mit den Additiven modifizierten Mischhydroxide I und II können hervorragend zur Alkoxylierung von Verbindungen der allgemeinen Formel W eingesetzt werden. Dabei werden die Alkoxygruppen in die Ester- oder Amidbindung inseriert, das heißt eingefügt, wobei die Abschlußgruppe (Ether- oder Aminogruppe) im erhaltenen Molekül bestehen bleibt. Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren haben den Vorteil, daß sie eine hohe Selektivität und hohe Reaktivität aufweisen und damit sehr kurze Reaktions- und Zykluszeiten bei der Alkoxylierung bewirken. Zudem ist das Nebenproduktspektrum sehr gering, insbesondere erhält man sehr geringe Polyalkylenglykol-Werte. Derartige Alkoxyolate haben gegenüber Produkten, die durch herkömmliche Katalyse (z. B. Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkali/

Erdalkalialkoholate, Leucin, Mineral säuren) hergestellt werden, anwendungsspezifische Vorteile. So zeigen sie beispielsweise niedrigere Schmelzpunkte, geringere Grenzflächenspannungen, bessere Wasserlöslichkeit und vorzugsweise weisen die erhaltenen Alkoxylierungsprodukte einen mittleren Alkoxylierungsgrad α von 1 bis 100, besonders bevorzugt von 2 bis 30, insbesondere von 4 bis 10 auf.

Die modifizierten Mischoxide I und II haben bei der Alkoxylierung den Vorteil, daß sie sich gut in das Reaktionsmedium dispergieren lassen, doch nach der Reaktion nach Filtration oder im Falle der geformten Mischhydroxide auch durch einfaches Dekantieren leicht wieder entfernt werden können. Falls für eine weitere Anwendung der Produkte nicht hinderlich, können die Mischhydroxide auch im Produkt verbleiben, wo sie eine Änderung dessen rheologischer Eigenschaften bewirken können. Beim Abtrennen ist in der Regel kein Filtrationshilfsmittel erforderlich. Nach einem erfolgten Einsatz sind die, vorzugsweise geformten, modifizierten Mischhydroxide I und II wiederverwendbar, nachdem sie in geeigneter Weise aus der Reaktionsmischung abgetrennt wurden.

Bei der Alkoxylierung werden Fettsäureverbindungen der allgemeinen Formel IV



umgesetzt, wobei

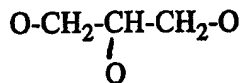
R ein linearer oder verzweigter aliphatischer C_{3-29} -Rest ist, der 1 bis 3 C-C-Doppelbindungen enthalten und von 1 bis 3 nicht benachbarten Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann,

m den Wert 1, 2 oder 3 hat und

bei $m = 1$ Y ein Rest OR^2 oder NR^3R^4 ist, wobei R^2 , R^3 und R^4 unabhängig lineare oder verzweigte C_{1-18} -Alkylreste sind,

bei $m = 2$ Y ein Rest $O-R^5-O$ ist, wobei R^5 ein C_{1-18} -Alkylrest oder C_{2-18} -Alkylrest ist,

bei $m = 3$ Y ein Rest



ist.

Im Falle von $m = 1$ handelt es sich somit um Fettsäureester oder Fettsäureamide von sekundären Aminen.

Im Falle von $m = 2$ handelt es sich um Diester von Diolen.

Im Falle von $m = 3$ handelt es sich um Triester von Glycerin, das heißt um Fette oder Öle.

Dabei können insbesondere native Fette und Öle eingesetzt werden, beispielsweise auch als Gemische unterschiedlicher Fettsäureester.

Vorzugsweise ist R ein linearer aliphatischer C_{5-21} -Rest, der 1 bis 3 C-C-Doppelbindungen enthalten kann. Besonders bevorzugt ist R ein C_{8-18} -Rest.

Vorzugsweise hat m den Wert 1, und R^2 , R^3 und R^4 sind unabhängig lineare C_{1-6} -Alkylreste. Dabei handelt es sich besonders bevorzugt um Ester. Insbesondere bevorzugt sind Methyl- oder Ethylester, speziell Methylester.

Beispiele besonders bevorzugter Verbindungen sind Laurinsäuremethylester, Rapsölmethylester, Kokosfettsäureester, Rapsfettsäureester, Palmfettsäureester, Palmkernfettsäureester, Sojafettsäureester, Leinfettsäureester oder deren Triglyceride, das heißt Kokosöl, Rapsöl, Palmöl, Palmkernöl, Sojaöl, Leinöl, beziehungsweise Fettsäureester aus folgenden natürlichen Ölen oder Fetten, oder die Öle oder Fette selbst: Olivenöl, Baumwollsaatöl, Leinöl, Talg, Fischöl, Tallöle, Rizinusöl, Kokosöl, Hanföl, Spermöl, Schmalz, Gänsefett, Rindertalg, Klauenöl, Talgfettsäure, Leindotteröl, Sonnenblumenöl, Erdnußöl, Euphorbiaöl sowie vor allem Sojaöl und Rapsöl.

Als Alkylendioxyde der allgemeinen Formel V kommen vorzugsweise 1,2-Propylenoxyd, 1,2-Butylenoxyd, 2,3-Butylenoxyd, besonders bevorzugt Ethylenoxyd in Betracht.

Die beschriebenen modifizierten Mischhydroxide werden bei den Alkoxylierungsreaktionen in der Regel in Mengen von 0, 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0, 15 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen der allgemeinen Formel IV, eingesetzt.

Die Alkoxylierung wird üblicherweise bei Temperaturen von 90°C bis 230°C , vorzugsweise von 100°C bis 200°C , besonders bevorzugt von 160°C bis 180°C durchgeführt. Dabei wird die Umsetzung in der Regel unter Druck durchgeführt, beispielsweise wird in einem Autoklaven bei 2 bis 10 bar, besonders bevorzugt 3 bis 7 bar gearbeitet. Man führt die Umsetzung vorteilhafterweise ohne Lösungsmittel durch, ein inertes Lösungsmittel kann aber zugegen sein.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Anstelle des eingesetzten Katalysators können auch die in WO 95/04024 in den Beispielen genannten Katalysatoren, gegebenenfalls als geformte Katalysatoren, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß herstellbaren Alkoxylierungsprodukte werden vorzugsweise als oberflächenaktive Verbindungen verwendet. Beispielsweise werden sie verwendet in: Wasch-, Reinigungs- oder Körperpflegemitteln, in der Galvanotechnik, der photographischen Industrie, bei der Erdölförderung, in Pflanzenschutzformulierungen, in der pharmazeutischen Industrie und in der Textilindustrie.

In der Textilindustrie werden sie bevorzugt als Fasergleitmittel, zum Beispiel bei Spinnfaserpräparationen eingesetzt.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung des Katalysators

Hydrotalcit, ein Schichtsilikat auf Basis $\text{Al}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times 4 \text{H}_2\text{O}$, wird bei einer maximalen Temperatur von

250°C bis zur Gewichtsabnahme von 18 Gew.-% getrocknet. Anschließend wird das getrocknete Hydrotalcit mit 10 Gew.-% Benzoesäure bei 80°C verknetet und versträngt. Zur weiteren Verarbeitung wird der hydrophobisierte Hydrotalcit bei 250°C bis zu einer Gewichtsabnahme von mindestens 4 Gew.-% (bezogen auf die Masse an Hydrotalcit und Benzoesäure) getrocknet. Die so erhaltenen Stränge können direkt in den Alkoxylierungsreaktionen eingesetzt werden.

5

Beispiel 2

Laurinsäuremethylester plus 5 Ethylenoxid

10 428,0 g (2,0 Mol) Laurinsäuremethylester und 8,7 g des Katalysators aus Beispiel 1 (1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Einsatzstoffen) wurden in einem Autoklaven vorgelegt. Nach dreimaligem Spülen mit Stickstoff wurde der Autoklav auf eine Temperatur von 170°C erhitzt. Sodann wurden in 2 Stunden 45 Minuten 440,0 g (10 Mol) Ethylenoxid kontinuierlich zudosiert, wobei der maximale Druck 8,3 bar betrug. Nach vollständiger Ethylenoxid-Zugabe wurde Nachreagieren gelassen, bis eine Druckkonstanz erreicht war. Anschließend wurde auf 80°C abgekühlt und drei-

15 mal mit Stickstoff gespült. Das Produkt wurde bei einem Druck von 20 bis 50 mbar für 2 Stunden bei 80°C an einem Rotationsverdampfer entgast, bis es frei von Ethylenoxid war. Danach wurde es über eine Drucknutsche bei einer Temperatur von 70°C bis 80°C grob filtriert. Aus der Analyse wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Ausbeute: 876,0 g (Theorie 876,7 g)

OH-Zahl: 7 mg KOH/g

20 Verseifungszahl: 127 mg KOH/g (129 mg Theorie).

Beispiel 3

Rapsölmethylester plus 8 Ethylenoxid

25

580,0 g (2,0 Mol) Rapsölmethylester (Biodiesel) und 12,8 g des Katalysators aus Beispiel 1 (1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Einsatzstoffen) wurden in einem Autoklaven vorgelegt. Nach dreimaligem Spülen mit Stickstoff wurde auf eine Temperatur von 170°C erhitzt. Sodann wurden bei dieser Temperatur in 1 Stunde 12 Minuten 704,0 g (16,0 Mol) Ethylenoxid kontinuierlich zudosiert, wobei der Druck maximal 7,6 bar betrug. Nach vollständiger Zugabe des Ethylenoxids wurde Nachreagieren gelassen, bis eine Druckkonstanz erreicht war. Anschließend wurde auf 80°C ab-

30 gekühlt und dreimal mit Stickstoff gespült. Sodann wurde das Produkt bei einem Druck von 20 bis 50 mbar für 2 Stunden bei 80°C am Rotationsverdampfer entgast, bis es Ethylenoxid-frei war. Sodann wurde das Produkt über eine Drucknutsche filtriert bei einer Temperatur von 70 bis 80°C. Aus der Analyse wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Ausbeute: 1290,1 g (Theorie 1296,8 g)

35 Verseifungszahl: 86 mg KOH/g (Theorie 87 mg).

Von den gemäß Beispiel 2 und 3 erhaltenen Produktmischungen wurden Gaschromatogramme aufgenommen. Es wurde kein Polyethylenglykol (PEG) im Gaschromatogramm gefunden. Der Polyethylenglykolgehalt liegt somit unter 1 Gew.-%. Die OH-Zahl ist sehr niedrig (wenig Esterspaltung), und die Verseifungszahl entspricht der Theorie. Diester wurden weder im Gaschromatogramm noch in einem MALDI-TOFF-Spektrum erkannt.

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten der allgemeinen Formel III

45 $(R-CO[-O-CHR^1-CHR^6]_n)_m Y$ (III)

durch Umsetzung von Fettsäureverbindungen der allgemeinen Formel IV

50 $(R-CO)_m Y$ (IV)

mit Alkylenoxiden der allgemeinen Formel V

55



60

wobei

R ein linearer oder verzweigter aliphatischer C_{3-29} -Rest ist, der 1 bis 3 C-C-Doppelbindungen enthalten und von 1 bis 3 nicht benachbarten Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann,

R^1 und R^6 unabhängig Wasserstoff, Methyl- oder Ethylreste sind,

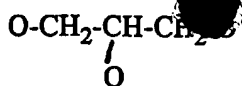
m den Wert 1, 2 oder 3 hat und

65

bei $m = 1$ Y ein Rest OR^2 oder NR^3R^4 ist, wobei R^2 , R^3 und R^4 unabhängig lineare oder verzweigte C_{1-18} -Alkylreste sind,

bei $m = 2$ Y ein Rest $O-R^5-O$ ist, wobei R^5 ein C_{1-18} -Alkylrest oder C_{2-18} -Alkylrest ist,

bei $m = 3$ Y ein Rest



ist und

z einen mittleren Wert von 1 bis 100 aufweist,
in Gegenwart eines Katalysators aus aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden der allgemeinen Formel I
oder II



in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,

M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,

A mindestens ein anorganisches Anion und

L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,

n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet
und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und

m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,

welche mit

- a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen,
- b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,
- c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,
- d) Carbonsäureanhydriden,
- e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder deren Salzen,
- f) C₈- bis C₁₈-Alkylsulfaten,
- g) langkettigen Paraffinen,
- h) Polyetherolen oder Polyetherpolyolen,
- j) Alkoholen oder Phenolen oder
- k) aliphatischen C₄- bis C₄₄-Dicarbonsäuren oder aliphatischen C₇- bis C₃₄-Monocarbonsäuren

als Additiven modifiziert sind, wobei die mit den Additiven (a) bis (j) modifizierten Mischhydroxide I beziehungsweise II durch verfestigende Formgebungsprozesse, gegebenenfalls in Gegenwart von Bindemitteln, geformt sein können, und die mit den Additiven (k) modifizierten Mischhydroxide I beziehungsweise II durch verfestigende Formgebungsprozesse gegebenenfalls in Gegenwart von Bindemitteln so geformt sind, wobei bei nicht geformten Mischhydroxiden die Additive (j) nicht zwischen den Schichten der Mischhydroxide I beziehungsweise II eingebaut sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxide I oder II Bindemittel auf Basis von aluminium- und/oder siliciumhaltigen Verbindungen enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

M (II) ausgewählt ist aus: Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Ca, Mn, Sr, Ba, Cd oder Gemischen davon und

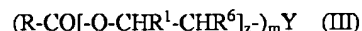
M (III) ausgewählt ist aus: Al, Fe, Cr, Bi, Ce oder Gemischen davon.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R ein linearer aliphatischer C₅₋₂₁-Rest ist, der 1 bis 3 C-C-Doppelbindungen enthalten kann.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß m den Wert 1 hat und R², R³ und R⁴ unabhängig linearer C₁₋₆-Alkylreste sind.

6. Verwendung von Katalysatoren, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert sind, bei der Umsetzung von Fettsäureverbindungen der allgemeinen Formel III mit Alkylenoxiden der allgemeinen Formel IV, wie sie in Anspruch 1 definiert sind.

7. Alkoxylierungsprodukte der allgemeinen Formel III



wobei

R ein linearer oder verzweigter aliphatischer C₃₋₂₉-Rest ist, der 1 bis 3 C-C-Doppelbindungen enthalten und von 1 bis 3 nicht benachbarten Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann,

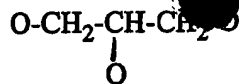
R¹ und R⁶ Wasserstoff, Methyl- oder Ethylreste sind,

m den Wert 1, 2 oder 3 hat und

bei m = 1 Y ein Rest OR² oder NR³R⁴ ist, wobei R², R³ und R⁴ unabhängig linearer oder verzweigter C₁₋₁₈-Alkylreste sind,

bei m = 2 Y ein Rest O-R⁵-O ist, wobei R⁵ ein C₁₋₁₈-Alkylrest oder C₂₋₁₈-Alkylenrest ist,

bei m = 3 Y ein Rest



5

ist und

z einen mittleren Wert von 1 bis 100 aufweist.

8. Alkoxylierungsprodukte, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

9. Verwendung von Alkoxylierungsprodukten nach Anspruch 7 oder 8 als oberflächenaktive Verbindungen.

10

10. Verwendung von Alkoxylierungsprodukten nach Anspruch 7 oder 8 in Wasch-, Reinigungs- oder Körperpflegemitteln, in der Galvanotechnik, der photographischen Industrie, bei der Erdölförderung, in Pflanzenschutzformulierungen, in der pharmazeutischen Industrie und in der Textilindustrie.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65